

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-276623

(43)Date of publication of application : 09.10.2001

(51)Int.Cl.

B01J 23/89  
B01J 23/46  
C01B 3/40  
// H01M 8/06

(21)Application number : 2000-093533

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 30.03.2000

(72)Inventor : FUKUNAGA TETSUYA

## (54) REFORMING CATALYST AND REFORMING METHOD FOR HYDROCARBON

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To attain remarkably excellent catalytic activity per carried ruthenium and to keep the high activity even under a high temperature when firing or reacting.

**SOLUTION:** In the catalyst for reforming a hydrocarbon which is formed by carrying at least ruthenium component on a carrier, the value of  $S=(N/N_0) \times 100$  is  $\geq 50$  when  $N$  is a value obtained by subtracting the integrated value  $N_1$  of  $I(r)$  in a range of  $(r)$  from  $-2/3r_0$  on one catalyst surface to  $2/3r_0$  on another catalyst surface from the integrated value  $N_0$  of  $I(r)$  in a range of  $(r)$  from  $-r_0$  to  $r_0$  in a figure expressing the relation of a cross-sectional width directional distance  $(r)$  (a distance from the center to the catalyst surface) obtained by line analysis measurement about ruthenium in one direction to the intensity  $I$  of X-ray using an electron probe/microanalysis(EPMA) device. A steam reforming method, a partial oxidation reforming method and an autothermal reforming method are performed using the reforming catalyst.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-276623

(P2001-276623A)

(43) 公開日 平成13年10月9日 (2001.10.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
B 0 1 J 23/89		B 0 1 J 23/89	M 4 G 0 4 0
23/46	3 0 1	23/46	3 0 1 M 4 G 0 6 9
C 0 1 B 3/40		C 0 1 B 3/40	5 H 0 2 7
// H 0 1 M 8/06		H 0 1 M 8/06	G

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-93533 (P2000-93533)

(22) 出願日 平成12年3月30日 (2000.3.30)

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 福永 哲也

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(74) 代理人 100078732

弁理士 大谷 保

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化水素の改質用触媒及び改質方法

(57) 【要約】

【課題】 担持ルテニウム当たりの触媒活性が著しく優れ、かつ焼成や反応時の高温下においてもその高活性を維持することができる。

【解決手段】 担体に少なくともルテニウム成分を担持してなる炭化水素の改質用触媒において、該触媒の断面をエレクトロンプローブ・マイクロアナリシス (EPM A) 装置を用いて、一方向にルテニウム原子について線分析測定をして得られる断面幅方向距離  $r$  (中心から触媒表面までの距離) と X 線強度  $I$  との関係を示す図において、上記  $r$  が一方の触媒表面  $-r_0$  から他方の触媒表面  $r_0$  の間における  $I(r)$  の積分値  $N_0$  から、 $-2/3 r_0$  から  $2/3 r_0$  の間における  $I(r)$  の積分値  $N_1$  を減じた値を  $N$  とし、上記  $N_0$  に対する  $N$  の割合  $S = (N/N_0) \times 100$  の値が 50 以上であることを特徴とする炭化水素の改質用触媒、及びこの改質用触媒を用いた水蒸気改質方法、部分酸化改質方法及びオートサーマルリフォーミング法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 担体に少なくともルテニウム成分を担持してなる炭化水素の改質用触媒において、該触媒の断面を、エレクトロンプローブ・マイクロアナリシス (EPMA) 装置を用いて、一方向にルテニウム原子について線分析測定をして得られる断面幅方向距離  $r$  (中心から触媒表面までの距離) と X 線強度  $I$  との関係を示す図において、上記  $r$  が一方の触媒表面  $-r_0$  から他方の触媒表面  $r_0$  の間における  $I(r)$  の積分値  $N_0$  から、 $-2/3 r_0$  から  $2/3 r_0$  の間における  $I(r)$  の積分値  $N_1$  を減じた値を  $N$  とし、上記  $N_0$  に対する  $N$  の割合  $S = (N/N_0) \times 100$  の値が 50 以上であることを特徴とする炭化水素の改質用触媒。

【請求項 2】 球状あるいは円柱状の形状を有する請求項 1 記載の触媒。

【請求項 3】 担体が多孔質  $\alpha$ -アルミナからなる請求項 1 又は 2 に記載の触媒。

【請求項 4】 担体に、更にジルコニウム成分を担持してなる請求項 1～3 のいずれかに記載の触媒。

【請求項 5】 更に、マグネシウム成分を担持してなる請求項 4 記載の触媒。

【請求項 6】 更に、コバルト成分を、 $Co/Ru$  原子比で 0.01～3.0 となるように担持してなる請求項 1～5 のいずれかに記載の触媒。

【請求項 7】 担体に少なくともルテニウム成分を担持してなる炭化水素の改質用触媒の製造方法において、上記担体の吸水量以下の量の含浸液を、該担体に含浸させることを特徴とする改質用触媒の製造方法。

【請求項 8】 担体が多孔質  $\alpha$ -アルミナからなるものである請求項 7 記載の記載の製造方法。

【請求項 9】 請求項 1～6 のいずれかに記載の触媒を用いた炭化水素の水蒸気改質方法。

【請求項 10】 請求項 1～6 のいずれかに記載の触媒を用いた炭化水素の部分酸化改質方法。

【請求項 11】 請求項 1～6 のいずれかに記載の触媒を用いた炭化水素のオートサーマルリフォーミング法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、炭化水素の改質用触媒に関し、さらに詳しくは、ルテニウムを活性成分とし、炭化水素、特に灯油の改質活性を効率的に向上せしめる改質用触媒、及び該触媒を用いた改質方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、環境問題から新エネルギー技術が脚光を浴びており、この新エネルギー技術の一つとして燃料電池が注目されている。この燃料電池は、水素と酸素を電気化学的に反応させることにより、化学エネルギーを電気エネルギーに変換するものであって、エネルギーの利用効率が高いという特徴を有しており、民生用、

産業用あるいは自動車用などとして、実用化研究が積極的になされている。この燃料電池には、使用する電解質の種類に応じて、リン酸型、溶融炭酸塩型、固体酸化物型、固体高分子型などのタイプが知られている。一方、水素源としては、メタノール、メタンを主体とする液化天然ガス、この天然ガスを主成分とする都市ガス、天然ガスを原料とする合成液体燃料、さらには石油系の LPG、ナフサ、灯油などの石油系炭化水素の使用が研究されている。

【0003】 燃料電池を民生用や自動車用などに利用する場合、上記石油系炭化水素は、保管及び取扱いが容易である上、ガソリンスタンドや販売店など、供給システムが整備されていることから、水素源として有利である。この石油系炭化水素油を用いて水素を製造する場合、一般に、該炭化水素油を、改質触媒の存在下に水蒸気改質又は部分酸化改質処理する方法が用いられる。このような改質処理においては、改質触媒として、担体にルテニウムを活性成分として担持したものが研究されており、該ルテニウム系改質触媒は、例えば炭化水素の水蒸気改質反応に用いた場合、比較的高活性でかつ低スチーム/カーボン比の運転条件下でも炭素の析出を抑制するなどの利点を有し、近年、長寿命の改質用触媒を必要とする燃料電池への適用が期待されている。このようなルテニウムを活性成分として用いた改質触媒として、例えば、特開平 5-220397 号公報には、アルカリ土類金属アルミネートを含む酸化アルミニウムにジルコニアゾルを前駆体とする酸化ジルコニウムとルテニウム成分を担持してなる炭化水素の水蒸気改質触媒が開示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、ルテニウム系改質触媒に用いるルテニウムは貴金属であるため、これを担持成分として用いる触媒は一般的に高価なものとなることから、ルテニウム成分を含有する触媒を工業的に有用なものとするためには、触媒性能のみならず触媒価格を低減させる必要がある。一方で、上記従来のルテニウム系改質触媒は担持ルテニウム当たりの触媒活性が実用的に十分でなく、更に高活性の改質触媒が望まれていた。本発明は、このような状況下でなされたものであり、担持ルテニウム当たりの触媒活性が著しく優れ、かつ焼成や反応時の高温下においてもその高活性を維持することができる炭化水素の改質触媒、外触媒の製造方法及び該改質触媒を用い燃料電池用水素を効率よく得ることのできる炭化水素の水蒸気改質方法、部分酸化改質方法及びオートサーマルリフォーミング法を提供することを目的とするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた。その結果、従来のルテニウム系改質用触媒においては、ルテニウム成分が

担体中に比較的均一に分散されているが、反応時において反応に寄与するルテニウム成分は、担体の外表面近傍に存在するもののみであり、内部に存在するルテニウム成分はほとんど反応に寄与しないことを見出した。そして、担体中における活性成分であるルテニウムを、担体の外表面側に多く分布させたものが、同一担持量であってもその触媒活性において著しく優れており改質触媒としてその目的に適合しうることを、更に、この改質触媒を用い改質処理することにより、燃料電池用水素が効率よく得られることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、担体に少なくともルテニウム成分を担持してなる炭化水素の改質用触媒において、該触媒の断面を、エレクトロンプローブ・マイクロアナリシス (EPMA) 装置を用いて、一方向にルテニウム原子について線分析測定をして得られる断面幅方向距離  $r$  (中心から触媒表面までの距離) と X 線強度  $I$  との関係を示す図において、上記  $r$  が一方の触媒表面  $-r_0$  から他方の触媒表面  $r_0$  の間における  $I(r)$  の積分値  $N_0$  から、 $-2/3 r_0$  から  $2/3 r_0$  の間における  $I(r)$  の積分値  $N_1$  を減じた値を  $N$  とし、上記  $N_0$  に対する  $N$  の割合  $S = (N/N_0) \times 100$  の値が 50 以上であることを特徴とする炭化水素の改質用触媒を提供するものである。また、本発明は、担体に少なくともルテニウム成分を担持してなり、かつ上記担体の吸水量以下の量の含浸液を、該担体に含浸させることを特徴とする炭化水素の改質用触媒の製造方法、及び前記改質用触媒を用いた水蒸気改質方法、部分酸化改質方法及びオートサーマルリフォーミング法をも提供するものである。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】図 1 に、本発明の触媒の一例の断面図及びその幅方向距離と X 線強度の関係を示す。本発明の炭化水素の改質用触媒は、担体に少なくともルテニウム成分を担持してなる炭化水素の改質用触媒において、該触媒の断面をエレクトロンプローブ・マイクロアナリシス (EPMA) 装置を用いて、一方向にルテニウム原子について線分析測定をして得られる断面幅方向距離  $r$  (中心から触媒表面までの距離) と X 線強度  $I$  との関係を示す図において、上記  $r$  が一方の触媒表面  $-r_0$  から他方の触媒表面  $r_0$  の間における  $I(r)$  の積分値  $N_0$  から、 $-2/3 r_0$  から  $2/3 r_0$  の間における  $I(r)$  の積分値  $N_1$  を減じた値を  $N$  とし、上記  $N_0$  に対する  $N$  の割合  $S = (N/N_0) \times 100$  の値が 50 以上、好ましくは 55 以上、更に好ましくは 70 以上であるものである。上記のルテニウム分布を有すること、すなわち、ルテニウム成分を担体の外表面側に多く分布させることにより、担持ルテニウム当たりの触媒活性が著しく優れ、かつ焼成や反応時の高温下においてもその高活性を維持することができる改質触媒が得られる。本発明においては、上記担体が球状あるいは円柱状の形状を

有するものであることが好ましい。従って、本発明における  $r$  (中心から触媒表面までの距離) とは、担体が球状の場合はその半径をいい、円柱状である場合はその底面に平行に切断した断面の半径をいう。球状及び円柱状の形状には、厳密にいう球及び円柱のみならず、その一部の形状が変形してはいるが実質的には球及び円柱とみなすことができるものも包含する。また、球状及び円柱状以外の他の形状の担体においても、上記球状及び円柱状の場合に準じて触媒を調製することにより本発明のルテニウム分布を達成することができる。本発明に用いられる上記改質用触媒は、球状あるいは円柱状の場合、通常その直径あるいは上記断面の直径が  $1 \sim 10 \text{ mm}$ 、好ましくは  $2 \sim 6 \text{ mm}$  であることが好ましい。触媒の径が上記範囲より小さい場合は外表面担持の効果が十分でなく、また、上記範囲より大きい場合は触媒活性が十分でなく好ましくない場合がある。

【0007】本発明の炭化水素の改質用触媒に用いられる担体としては多孔質担体が好ましく、特に多孔質の無機酸化物が好ましい。このようなものとしては、例えばシリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、酸化亜鉛、白土、粘土及び珪藻土などを挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中で、特に、触媒の圧壊強度などの点で  $\alpha$ -アルミナが好適である。これらの担体上に担持させる金属成分としては、ルテニウム成分が必須である。本発明においては、このルテニウム成分を外表面側に多く存在せしめるが、全ルテニウム成分としては、担体上に金属ルテニウム換算で  $0.05 \sim 5$  重量% 担持されることが好ましい。ルテニウム成分が  $0.05$  重量% より少ない場合は、活性成分としての効果が十分でなく、また  $5$  重量% を超える場合は担持量の増加に見合った効果が得られず不経済である。この点から、担体上のルテニウム成分の担持量は、金属ルテニウム換算で  $0.05 \sim 2$  重量%、特に  $0.1 \sim 2$  重量% であることが更に好ましい。

【0008】本発明においては、活性を高め、耐熱性を向上させるなどの点から上記ルテニウム成分に更にジルコニウム成分を担持成分として含むことが好ましい。ジルコニウム成分は、担体上に  $ZrO_2$  換算で  $0.05 \sim 20$  重量% 担持されることが好ましい。ジルコニウム成分が  $0.05$  重量% より少ない場合は、活性成分としての効果が十分でなく、また  $20$  重量% を超える場合は担持量の増加に見合った効果が得られず不経済である。この点から、担体上のジルコニウム成分の担持量は、 $ZrO_2$  換算で  $0.1 \sim 15$  重量%、特に  $1.0 \sim 15$  重量% であることが好ましい。また、本発明においては、高活性触媒の実現、耐熱性の向上などの観点から上記ルテニウム成分とジルコニウム成分に更にマグネシウム成分を担持成分として含むことが好ましい。マグネシウム成分は、担体上に  $MgO$  換算で  $0.5 \sim 20$  重量% 担持されることが

好ましい。マグネシウム成分が0.5重量%より少ない場合は、活性成分としての効果が十分でなく、また20重量%を超える場合は担持量の増加に見合った効果が得られず不経済である。この点から、担体上のマグネシウム成分の担持量は、MgO換算で0.5~1.5重量%、特に1~10重量%であることが更に好ましい。

【0009】改質触媒中に含まれるマグネシウム成分とジルコニウム成分の割合は、Mg/Zrモル比で、通常0.01~10、好ましくは0.05~5、更に好ましくは0.1~2である。上記モル比が0.01より小さい場合は、担持成分の耐熱性向上効果が不十分となる場合がある。またモル比が10を超える場合は担持量の増加に見合った効果が得られず不経済である。本発明の改質触媒においては、上記担持金属成分として、ルテニウム成分、ジルコニウム成分及びマグネシウム成分に加えて、触媒活性を高めるためコバルト成分を担持させることが好ましい。このコバルト成分の担持量は、コバルト原子(Co)とルテニウム原子(Ru)の原子比(Co/Ru)で0.01~30となる量とすることが好ましい。上記原子比が0.01より小さい場合は、活性向上効果が十分に得られない場合がある。また、この原子比が30をこえる場合は、相対的にルテニウムの量が減少し、改質触媒として高い活性を保持することが困難となる場合がある。この点から、上記原子比(Co/Ru)は0.1~30、特に0.1~10であることが好ましい。本発明においては、担持金属成分として、更に本発明の目的を阻害しない範囲でその他の希土類元素成分などを担持することもできる。

【0010】担体への金属成分の担持方法としては、例えば、担体に、少なくとも1種又は2種以上のルテニウム化合物と、必要に応じ、1種又は2種以上のジルコニウム化合物と、1種又は2種以上のマグネシウム化合物と、さらに必要に応じ1種又は2種以上のコバルト化合物とを溶解含有する溶液を接触含浸させることによって担持させることができる。特に、担体の吸水量以下の量の含浸液を、該担体に含浸させ、含浸後直ちに乾燥することによって、本発明のルテニウム成分を外表面側に偏在せしめることができる。このような方法によって、その担体の表面近傍にルテニウム成分と、必要に応じジルコニウム成分、マグネシウム成分、コバルト成分等を良好な分散性で、かつむらのない状態で担持することができ、また、その後、通常行なわれるような高温での焼成や還元等の前処理を行なっても、そのルテニウム成分と酸化ジルコニウム等との高分散状態を十分安定に維持することができ、高性能担持ルテニウム系触媒を容易に得ることができる。

【0011】この担持に用いる溶液は、ルテニウム化合物、必要に応じ、ジルコニウム化合物、マグネシウム化合物、コバルト化合物を含有しているが、酸性、好ましくはpHが3以下、さらに好ましくはpH1.5以下に

調整することが好ましい。pHが3を超えるとそれぞれの化合物が沈殿したり、ゲル状に凝集したりする傾向があるため、高分散担持がしにくくなる。pHが3以下であると、ルテニウム化合物とジルコニウム化合物等とが互いに反応し、錯体様の化合物を形成することによって優れた特性を発揮するものと考えられる。この担持に用いる溶液の溶媒としては、例えば、水又は水を主成分とする水系溶媒やアルコール、エーテル等の有機溶媒であって、少なくとも、ルテニウム化合物、必要に応じて用いられるジルコニウム化合物、マグネシウム化合物、コバルト化合物が溶解されるようなものであれば特に制限はない。中でも、溶解性の高い水又は水を主成分とする水系溶媒を好適に用いることができる。

【0012】担持金属源としては、前記溶媒に溶解し得るものであれば、その種類または形態について特に制限はないが、たとえば下記のことを挙げることができる。ルテニウム源として用いるルテニウム化合物としては、例えば、三塩化ルテニウム等の各種のハロゲン化ルテニウム、硝酸ルテニウム、ヘキサクロロルテニウム酸カリウム等の各種のハロゲン化ルテニウム酸塩、テトラオクソルテニウム酸カリウム等の各種のルテニウム酸塩、四酸化ルテニウム、ヘキサアンミンルテニウム三塩化物等の各種のアンミン錯塩、ヘキサシアノルテニウム酸カリウム等のシアノ錯塩などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。通常、一定の溶媒に溶解性を示すものだけに限らず、酸や酸性化合物等の添加または共存によって十分に溶解できるものであれば、各種のものが使用可能である。従って、例えば、三酸化ニルテニウム等の酸化ルテニウムや水酸化ルテニウム、またはオキシハロゲン化物などの、pHが7付近の水には不溶性または難溶性のものであっても、適宜塩酸等の酸を添加し溶解して使用することができる。これら各種のルテニウム化合物の中でも、工業的にも広く利用され、入手が容易であることから、特に三塩化ルテニウムが好ましい。なお、これらのルテニウム化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0013】ジルコニウム源として用いるジルコニウム化合物についても同様に、一定の溶媒に溶解性を示すものや、塩酸等の酸や酸性化合物等を添加することによって酸性とした溶媒中に溶解し、溶液となり得るものを使用することができる。具体的には、例えば、四塩化ジルコニウム等の各種のハロゲン化物またはこれらの部分加水分解生成物、塩化ジルコニル(オキシ塩化ジルコニウム)等の各種のオキシハロゲン化物、硫酸ジルコニル、硝酸ジルコニウム、硝酸ジルコニル等の各種の酸素酸塩、テトラオクソジルコニウム酸カリウム、ヘキサフルオロジルコニウム酸ナトリウム等の各種のジルコニウム酸塩、酢酸ジルコニウム、酢酸ジルコニル、蔞酸ジルコニル、テトラオキサラトジルコニウム酸カリウム等の各種の有機酸塩または有機系の配位化合物など、さらに

は、ジルコニウムアルコキシド、水酸化物、各種の錯塩などを挙げることができる。これら各種のジルコニウム化合物のなかでも、特に、ジルコニウムのオキシ塩化物が好ましく、例えば、 $ZrOCl_2 \cdot nH_2O$  や  $ZrO(OH)Cl \cdot nH_2O$  で表される水和物や、溶液の状態です販されているものなどが、ルテニウムと錯体様化合物を生成しやすいことから、好適に用いることができる。なお、これらのジルコニウム化合物は、1種単独で用いてもよいし2種以上を併用してもよい。

【0014】マグネシウム源として用いるマグネシウム化合物についても、同様に、一定の溶媒に溶解性を示すものや、塩酸等の酸や酸性化合物等を添加することによって溶解し水溶液となりえるものを使用することができる。通常は溶解性の高い硝酸塩、塩化物等の化合物を好適に用いることができる。例えば、硝酸マグネシウム、塩化マグネシウムなどを挙げることができる。これら各種のマグネシウム化合物の中でも、硝酸マグネシウム及びこれらの各種含水塩を特に好適に用いることができる。なお、これらのマグネシウム化合物は、1種単独で用いてもよいし2種以上を併用してもよい。コバルト源として用いるコバルト化合物としても、同様に、一定の溶媒に溶解性を示すものや、塩酸等の酸や酸性化合物等を添加することによってpHを調整することで溶解することができる各種のものを使用することができる。通常は溶解性の高い硝酸塩、塩化物等の化合物が好適に用いられる。具体的には、硝酸第一コバルト、塩基性硝酸コバルト、二塩化コバルト、これらの各種含水塩などを挙げることができる。中でも、硝酸第一コバルト等が特に好ましい。なお、これらのコバルト化合物は1種単独で用いてもよいし2種以上を併用してもよい。

【0015】上記溶媒、ルテニウム化合物、ジルコニウム化合物、マグネシウム化合物、コバルト化合物、酸等の各成分の添加、混合、溶解の順序及び方法については特に制限はないが、例えば、溶媒又は予め酸を添加して酸性溶液に所定の成分を同時添加して溶解させてもよいし、段階的に添加して溶解させてもよい。また、各成分の溶液を別途に調製し、これらの溶液を混合させてもよいし、一部の成分の溶液を調製した後にその溶液に残りの成分を溶解させてもよい。また、この際液温は室温程度が望ましいが、溶解を促進させるため、80℃程度まで加温してもよい。なお、溶解性の向上及びpHの調整のために必要に応じて添加する酸としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸、酢酸、蔞酸等の有機酸など各種のものを適宜選定して使用すればよい。上記溶液において、溶解含有させるルテニウム化合物とジルコニウム化合物の割合は、ジルコニウム原子とルテニウム原子のモル比 ( $Zr/Ru$ ) で1~100以下、好ましくは1~50、さらに好ましくは2~20の範囲から選定する。このモル比 ( $Zr/Ru$ ) が1未満であるとジルコニウムの割合が少なくなりすぎてルテニウムの一部が、

錯体様化合物になれないため凝集しやすくなり、その分散性の向上効果が少なくなり、ルテニウム成分をジルコニウム成分の近傍に担持できなくなるおそれがある。一方、このモル比 ( $Zr/Ru$ ) が100を超えると、それに見合った分散性等のさらなる改善効果が得られにくく、場合によっては表面に露出するルテニウム成分の量が低下したり、または多孔性担体本来の特性が大きく変化し損なわれるなどの支障が生じるおそれがある。

【0016】上記溶液に必要なに応じて溶解含有させるマグネシウム化合物の量は、マグネシウム原子とジルコニウム化合物のジルコニウム原子とのモル比 ( $Mg/Zr$ ) で、通常0.01~10、好ましくは0.05~5、さらに好ましくは0.1~2の範囲から選定する。このモル比 ( $Mg/Zr$ ) が0.01未満であるとアルカリ土類金属及び希土類元素の割合が少ないため、担持成分の表面積低下の抑制効果や、耐熱性の向上効果が不十分となることがある。一方、このモル比 ( $Mg/Zr$ ) が10を超えると、それに見合った耐熱性の向上効果を得ることが困難である。上記溶液中に溶解せしめる各化合物の量(濃度)は、ルテニウム化合物の濃度がルテニウム原子のモル濃度として、通常、0.001モル/リットル以上、好ましくは0.005~100モル/リットル、さらに好ましくは0.01~100モル/リットルとなるように選定する。

【0017】なお、上記溶液には、本発明の目的を阻害しない範囲で、必須化合物としてのルテニウム化合物、また必要に応じて添加されるジルコニウム化合物、マグネシウム化合物、コバルト化合物、溶解性調整用成分およびその他の成分を適宜添加してもよい。上記溶液に必要なに応じて溶解含有させるコバルト化合物の量は、コバルト原子とルテニウム原子とのモル比 ( $Co/Ru$ ) が、通常0.01~30、好ましくは0.1~30、さらに好ましくは0.1~10となるような量である。このモル比 ( $Co/Ru$ ) が0.01未満であるとコバルトの割合が少なくなり、それら成分による活性向上の効果が期待する程に得られないことがある。一方、このモル比 ( $Co/Ru$ ) が30を超えると相対的にルテニウムの量が少なくなり、ルテニウム含有の炭化水素の水蒸気改質触媒としての高い活性を保持することが困難である。

【0018】上記のように調製した溶液と担体の接触による含浸担持操作は、常法に従って行うことができ、例えば、各種の含浸法(加熱含浸法、常温含浸法、真空含浸法、常圧含浸法、含浸乾固法、ボアフィリング法等、またはこれらの任意の組合せ等)、浸漬法、軽度浸潤法、湿式吸着法、スプレー法、塗布法など、またはこれらの組合せなどを挙げることができ、溶液と担体とを接触させて担持させる方法であればどのような方式であってもよい。また本発明においては、この含浸担持、乾燥、焼成の一連の操作を、少なくとも1回は行うことが

必要だが、さらに必要に応じて、これらの操作を複数回繰り返してもよい。ここで、用いる担体と溶液の量比は、目標とする活性金属成分の担持率、用いる水溶液中の金属化合物の濃度、含浸担持操作方法の種類、用いる $\alpha$ -アルミナ多孔体の細孔容積や比表面積等に応じて、適宜定めることができる。接触操作の温度は特に制限はなく、室温または室温付近でも行うことができるし、必要に応じて加熱または加温し、例えば室温 $\sim 80^{\circ}\text{C}$ 程度の温度でも好適に行うことができる。上記溶液と担体との接触後の乾燥は、特に制限されないが、通常、 $50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $100 \sim 120^{\circ}\text{C}$ の範囲で1時間以上行う。室温での風乾では、1昼夜(24時間)程度行う。ただし、含浸担持方式によっては、多くの水分が蒸発し、かなりの乾燥状態のものが得られるので、そのような場合には、必ずしも別途乾燥操作を施さなくてもよい。

【0019】焼成は特に行わなくてもよいが、行う場合は、通常は空气中または空気気流中で、 $400 \sim 800^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $450 \sim 800^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $450 \sim 600^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で実施する。なお、空気他、純酸素や酸素富化空気などの酸素含有ガスを代用したり併用してもよい。焼成時間は、通常、1 $\sim$ 24時間程度で十分である。この焼成によって得られる触媒中のルテニウム成分、必要に応じて用いられるジルコニウム成分、マグネシウム成分、コバルト成分は、通常酸化物または複合酸化物の形態で各々の成分の近傍に高分散状態で担持される。こうして得た触媒は、そのまま、所定の触媒反応の触媒として利用することもできるが、必要に応じて、種々の適当な前処理を行って活性化してから触媒反応に用いてもよい。この前処理は、常法に従って行うことができ、例えば水素等の還元剤によって適度に還元して、ルテニウム成分を高分散状態の金属状ルテニウムにして反応に供してもよい。なお、この水素還元による分散金属化処理は、例えば、 $300 \sim 850^{\circ}\text{C}$ で水素の消費が認められなくなるまで還元することが好ましい。

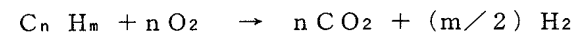
【0020】以下、本発明のルテニウム系触媒を用いて、炭化水素の水蒸気改質反応を行う場合について説明する。この反応に用いられる原料炭化水素としては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の炭素数が1 $\sim$ 16程度の直鎖状または分岐状の飽和脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン等の脂環族飽和炭化水素、単環及び多環芳香族炭化水素、沸点範囲が $300^{\circ}\text{C}$ 以下の都市ガス、LPG、ナフサ、灯油等の各種の炭化水素を挙げることができる。

【0021】また一般に、これらの原料炭化水素中に硫黄分が存在する場合は、脱硫工程を通して、通常、硫黄分が0.1 ppm程度以下になるまで脱硫を行うことが好

ましい。原料炭化水素中の硫黄分が0.1 ppm程度より多くなると、改質触媒が失活する原因となることがある。脱硫方法は特に限定されないが、水添脱硫、吸着脱硫などを適宜用いることができる。なお、炭化水素と反応させる水蒸気としては特に制限はない。炭化水素と水蒸気とを反応させる場合、通常、スチーム/カーボン比が1.5 $\sim$ 10、好ましくは1.5 $\sim$ 5、さらに好ましくは2 $\sim$ 4となるように炭化水素量と水蒸気量とを決定することが好ましい。このようなスチーム/カーボン比とすることにより、水素含有量の多い生成ガスを効率よく得ることができる。反応温度は、通常、 $200 \sim 900^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $250 \sim 900^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $300 \sim 800^{\circ}\text{C}$ である。反応圧力は、通常、0 $\sim$ 3 MPa $\cdot$ G、好ましくは0 $\sim$ 1 MPa $\cdot$ Gである。この場合、水蒸気改質触媒層の入口温度を $630^{\circ}\text{C}$ 以下、さらには $600^{\circ}\text{C}$ 以下に保って水蒸気改質を行うのが好ましい。入口温度が $630^{\circ}\text{C}$ を超えると石油系炭化水素の熱分解が促進され、生成したラジカル経路で触媒あるいは反応管壁に炭素が析出して、運転が困難になる場合がある。なお、触媒層出口温度は特に制限はないが、 $650 \sim 800^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましい。触媒層出口温度が $650^{\circ}\text{C}$ 未満では水素の生成量が充分ではないおそれがあり、 $800^{\circ}\text{C}$ を超えると反応装置は耐熱材料を必要とする場合があり、経済的に好ましくない。

【0022】反応方式としては、連続流通式、回分式等のいずれの方式であってもよいが、連続流通式が好ましい。連続流通式を採用する場合、炭化水素及び水蒸気の混合ガスの空間速度(GHSV)は、通常、1,000 $\sim$ 100,000 h $^{-1}$ 、好ましくは2,000 $\sim$ 50,000 h $^{-1}$ 、さらに好ましくは2,000 $\sim$ 40,000 h $^{-1}$ である。反応形式としては、特に制限はなく、固定床式、移動床式、流動床式などを挙げることができる。反応器の形式としても特に制限はなく、例えば管型反応器等を用いることができる。上記のような条件下で本発明の触媒を用いて炭化水素と水蒸気とを反応させることにより水素を含む混合物を得ることができ、燃料電池の水素製造プロセスに好適に採用される。

【0023】本発明の改質用触媒は、部分酸化により水素を製造する場合に使用しても効率的に水素を製造することができる。部分酸化反応の反応式は下記のように表される。



(上式中、 $\text{C}_n \text{H}_m$ は炭化水素の平均構造を示す。)本発明の改質用触媒下、反応圧力を常圧 $\sim$ 5 MPa、反応温度を $400 \sim 1,100^{\circ}\text{C}$ 、酸素( $\text{O}_2$ )/カーボン比を0.2 $\sim$ 0.8、LHSVを0.1 $\sim$ 100 h $^{-1}$ (ガス状炭化水素の場合は、GHSVを1000 $\sim$ 100000 h $^{-1}$ )として、この条件下で改質反応を行う。また、スチーム添加する場合は、S/C比0.4 $\sim$ 4で行うことが好ましい。上記 $\text{O}_2$ は、通常空気として

導入する。また、 $O_2$  導入量が多いと、 $C_n H_m$  は完全に  $CO_2$  と  $H_2 O$  となる完全酸化反応が生ずるため好ましくない。なお、上記反応には  $H_2 O$  が共存しても良い。この部分酸化による改質方法も燃料電池用の水素製造法として好適である。

【0024】また、本発明の改質用触媒は、オートサーマルリフォーミングにより水素を製造する場合に使用しても効率的に水素を製造できる。オートサーマルリフォーミングとは、炭化水素原料を酸素で部分酸化すると同時にスチーム等のリフォーミングガスで改質することにより、反応熱のバランスをとりながら水素を製造する方法である。リフォーミングガスとしては、例えば、酸素、スチーム、炭酸ガス等が使用され、炭化水素とリフォーミングガスの割合は反応システムの熱バランス、目標とする反応率等を勘案し適宜選択することができる。実際は、原料を完全に改質するために化学量論比より過剰のリフォーミングガスを導入することが好ましく、通常、スチーム／カーボン比（水分子の数／原料中の炭素原子の数の比）で0.1～10、更に0.4～4であることが好ましい。同様に酸素／カーボン比（酸素分子の数／原料中の炭素原子の数の比）は0.1～1、更に0.2～0.8であることが好ましい。更に、炭酸ガスをリフォーミングガスに混合する場合は、炭酸ガス／カーボン比（炭酸ガス分子の数／原料中の炭素原子の数の比）は0.1～5、更に0.1～3であることが好ましい。

【0025】反応形式は特に制限はなく、固定床式、移動床式、流動床式などの方式がいずれも使用できるが、通常、固定床式反応器が用いられる。反応温度としては、酸素とスチームのみで反応させる場合は200～1200℃、更に400～1100℃であり、特に500～900℃の範囲が好ましい。炭酸ガスを加えて反応させる場合は、200～1300℃、更に400～1200℃であり、特に600～1100℃の範囲が好ましい。反応圧力は特に限定されないが、燃料電池用水素の製造を目的とする場合は0～5MPa・G、更に0～1MPa・Gの範囲が好ましい。また、原料油の質量空間速度（WHSV）は0.05～100h<sup>-1</sup>、好ましくは0.1～10h<sup>-1</sup>である。

#### 【0026】

【実施例】次に、本発明を実施例により、さらに具体的に説明するが、本発明は、これらの例によってなら限定されるものではない。なお、各例で得られた改質触媒の改質反応の活性（C1転化率）及びSの値は、下記の方法により測定・評価した。

<C1転化率の測定>各触媒1.5ccを内径20mmの石英反応管に充填した。反応管内で触媒を水素気流中で、600℃で1時間水素による還元処理を行なった後、硫黄濃度0.1重量ppm以下まで脱硫した市販のJIS1号灯油を原料油として用い、LHSV:6.5h<sup>-1</sup>、スチーム／カーボン比（S/C）=2.0の条件

でJIS1号灯油及び水蒸気を導入し、650℃で水蒸気改質反応を実施した。得られたガスをサンプリングしてガスクロマトグラフィーにてその濃度を測定した。この結果をもとに、プロパンの転化率を下式により求めた。結果を第1表に示す。

【0027】C1転化率（%）=（A/B）×100

〔上記式において、A=COモル流量+CO<sub>2</sub>モル流量+CH<sub>4</sub>モル流量（いずれも反応器出口における流量）、B=反応器入口側の灯油の炭素モル流量である。〕

<Sの測定>触媒の円柱底面と平行に切断した断面において、触媒表面からその半径の3分の1の距離までの外周部分に含まれるRu金属の量をエレクトロンプローブ・マイクロアナライザー（EPMA）を用いて線分析して得た値Nとし、触媒全体に含まれるRu金属の線分析値をN<sub>0</sub>とした時のSの値を、 $S = (N/N_0) \times 100$ の式から求めた。

#### 【0028】実施例1

3～5μmの粒子径を持つα-アルミナ粉体と水（粉体の20重量%）をニーダーを用いて混合した後、成形機を用いて14.7MPaで圧縮成形し、直径3mm、高さ3mmの円柱成形体を得た。この成形体を焼成用のガス炉の予熱を利用して乾燥し、1280℃のガス炉で26時間焼成して得られた成形体を触媒担体に供した。なおこの担体の細孔容積は、0.26cc/g、平均細孔径は1.6μmであった。一方、ジルコニウムのオキシ塩化物（ZrO(OH)Cl）の水溶液（ZrO<sub>2</sub>として35%、第一稀元素工業社製：ZC-2）3.55gに、三塩化ルテニウム（RuCl<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>O：Ru38%含有）0.33g、硝酸マグネシウム（Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O）3.18g、及び硝酸コバルト（Co(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O）2.1.24gを溶解し、溶液の総量を5ccとした。この溶液を1時間以上スターラにて攪拌したものを含浸液とした。この時のpHは0.5以下であった。この含浸液を、前記α-アルミナ多孔体50gに常圧含浸担持した。担持直後、120℃の乾燥器内で12時間乾燥を行ない改質触媒を得た。

#### 【0029】実施例2

実施例1において、含浸液をα-アルミナ多孔体50gに含浸担持した後、120℃で乾燥を行う前に、3時間室温放置した以外は実施例1と同様にして触媒を調製した。

#### 実施例3

実施例1において得られた触媒を更に500℃で2時間焼成した以外は実施例1と同様にして触媒を調製した。結果を第1表に示す。

#### 比較例1

実施例1において、含浸液に7ccのイオン交換水を加え溶液の総量を13ccとし、α-アルミナ多孔体50gに常圧含浸担持する代わりに、α-アルミナ多孔体5



0 g に真空含浸担持を行い、更に該真空含浸担持後、120℃で乾燥を行う前に、3時間室温放置した以外は実施例1と同様にして触媒を調製した。

比較例2

比較例1において得られた触媒を更に500℃で2時間焼成した以外は比較例1と同様にして触媒を調製した。

結果を第1表に示す。

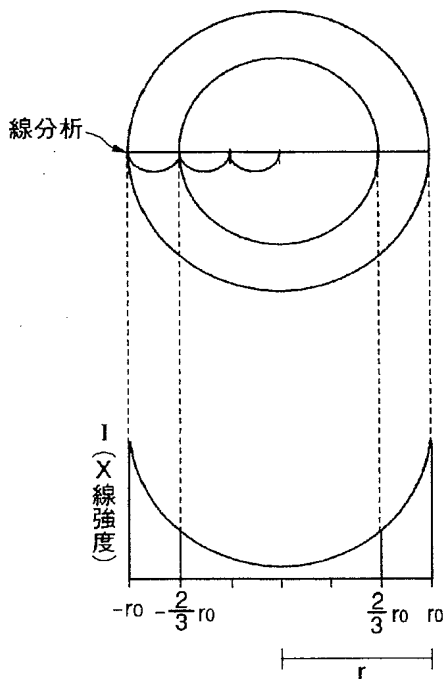
【0030】

【表1】

第1表

	S	C1 転化率 (%)
実施例1	87	62
実施例2	58	56
実施例3	88	57
比較例1	41	33
比較例2	41	30

【図1】



【0031】

【発明の効果】本発明により、担持ルテニウム当たりの触媒活性が著しく優れ、かつ焼成や反応時の高温下においてもその高活性を維持することができる炭化水素の改質触媒、及び該改質触媒を用い燃料電池用水素を効率よく得ることのできる炭化水素の水蒸気改質方法、部分酸化改質方法及びオートサーマルリフォーミング法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】本発明の改質用触媒の一例の断面図、及び幅方向距離とX線強度の関係を示す図である。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4G040 EA03 EA06 EA07 EC01 EC02  
EC03 EC05  
4G069 AA01 AA03 AA08 BA01A  
BA01B BC10A BC10B BC51A  
BC51B BC67A BC67B BC70A  
BC70B CC17 DA06 EA02X  
EC22X FA02 FB30 FC08  
5H027 AA02 BA01